

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 974 616 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C08L 19/00**, C08C 19/20,  
C08F 236/10, C08J 3/21

(21) Anmeldenummer: 99113570.8

(22) Anmeldetag: 07.07.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.07.1998 DE 19832459  
18.07.1998 DE 19832458

(71) Anmelder:

**Bayer Aktiengesellschaft**  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Scholl, Thomas, Dr.  
51469 Bergisch Gladbach (DE)
- Eisele, Ulrich, Prof. Dr.  
51375 Leverkusen (DE)
- Trimbach, Jürgen  
50859 Köln (DE)
- Kelbch, Stefan, Dr.  
53804 Much (DE)

### (54) Hydroxylgruppenhaltige Lösungskautschuke

(57) Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige in Lösung polymerisierte Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren, gekennzeichnet dadurch, daß der oder die hydroxylgruppenhaltigen in Lösung polymerisierten Kautschuke im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene Hydroxylgruppen enthält, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

**EP 0 974 616 A1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend in Lösung polymerisierte Kautschuke mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen, insbesondere primäre Hydroxylgruppen, von 0,1 bis 5 Gew.-% sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Naßbrutschfestigkeit aufweisen.

[0002] Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuke besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glastemperatur und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Naßbrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So beschreibt US-PS 5.227.425 die Herstellung von Reifenlaufflächen aus einem Lösungs-SBR-Kautschuk und Kieselsäure. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur Endgruppen-Modifizierung entwickelt worden, wie z.B. in EP-A 334 042 beschrieben, mit Dimethylaminopropyl-acrylamid oder, wie in EP-A 447.066 beschrieben, mit Silylethern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil der Endgruppe jedoch gering und kann daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Lösungs-SBR-Kautschuke mit einem deutlich höheren Gehalt an wirkungsvollen Gruppen zur Füllstoffwechselwirkung herzustellen.

[0003] Hydroxylgruppenhaltige Lösungs-Polybutadien-Kautschuke werden auch in DE-OS 2.653.144 beschrieben. Diese Kautschuke eignen sich jedoch wegen ihrer zu geringen Festigkeit nicht als Hauptkomponente in Reifenlaufflächen.

[0004] Ein Verfahren zur Hydroxylierung von Kautschuken beschreibt EP-A 464.478, wobei es sich jedoch um die Einführung von sekundären Hydroxylgruppen handelt, die weit weniger effektiv sind als die primären Hydroxylgruppen der vorliegenden Erfindung.

[0005] Hydroxylgruppenhaltige Emulsions- und Lösungskautschuke beschreibt auch EP-806.452 A1, wobei die hier beschriebenen Hydroxylgehalte für Lösungskautschuke verfahrensbedingt in einem deutlich niedrigeren Bereich (0,009 bis 0,061 %) liegen. Die vorliegende Patentanmeldung zeigt, daß diese Gehalte keinen signifikanten Einfluß auf die Naßbrutschfestigkeit haben.

[0006] Es wurde jetzt gefunden, daß sich aus hydroxylgruppenhaltigen Lösungs-Vinylaromat/Diolefin-Kautschuken mit einem Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundenen Hydroxylgruppen, insbesondere primären Hydroxylgruppen, und einem 1,2-Vinylgehalt von 5 bis 60 Gew.-% Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisate mit überraschend verbesserten dynamischen Dämpfungseigenschaften im naßbrutschfestigkeitsrelevanten Temperaturbereich und im rollwiderstandsrelevanten Temperaturbereich und sowie verbessertem Abriebverhalten herstellen lassen. Weitere überraschende Vorteile wurden erhalten, wenn die Herstellung der Kautschukmischung nicht wie üblich im Knetter sondern durch Mischen einer Lösung von hydroxylgruppenhaltigem Kautschuk und oxidischem oder silikatischen Füllstoff in organischem Lösungsmittel erfolgte und anschließend das Lösungsmittel mit Wasserdampf entfernt wurde, da dann der Füllstoff vollständig mit dem Kautschuk ausgefällt wird und nicht, wie beim Einsatz von unmodifiziertem Kautschuk, im Abwasser verbleibt.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige, in Lösung polymerisierte Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren, gekennzeichnet dadurch, daß der oder die hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung polymerisierten Kautschuke im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene primäre Hydroxylgruppen enthält, sowie Füllstoffe und gegebenenfalls weitere Kautschuke und Kautschukhilfsmittel sowie die Verwendung besagter Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, insbesondere kieselsäuregefüllten Reifenlaufflächen mit besonders hoher Abriebbeständigkeit, besonders hoher Naßbrutschfestigkeit und geringem Rollwiderstand.

[0008] Die in Lösung polymerisierten Vinylaromat/Diolefin-Kautschuke besitzen vorteilhaft mittlere Molgewichte (Zahlenmittel) von 50.000 bis 2.000.000 und Glastemperaturen von -50° bis +20° C.

[0009] Die gebundenen Hydroxylgruppen sind primäre, sekundäre oder tertiäre, bevorzugt primäre und sekundäre.

[0010] Geeignete vinylaromatische Monomere sind Styrol, o-, m- und p- Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol und Divinylnaphthalin. Besonders bevorzugt wird Styrol.

[0011] Geeignete Diolefine sind insbesondere sind 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1,3-butadien und 1,3-Hexadien. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und Isopren.

[0012] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt durch anionische Lösungspolymerisation, d.h. mittels eines Katalysators auf Alkalimetallbasis, z.B. n-Butyllithium, in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel. Zusätzlich können die bekannten randomizer und Kontrollagentien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden. Derartige anionische Lösungspolymerisationen sind

bekannt und z.B. in I. Franta *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, Seite 73-74, 92-94 und in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Band E 20, Seiten 114 bis 134 beschrieben. Die Hydroxylgruppen werden in einer nachgeschalteten Reaktion am fertigen Polymer eingeführt. Methoden zur Einführung der Hydroxylgruppen sind z.B. die Addition von hydroxylgruppenhaltigen Mercaptanen, Anlagerung von Formaldehyd, Umsetzung mit Kohlenmonoxid und anschließende Hydrierung, Hydroborierung der Vinylgruppen des L-SBR's und anschließende oxidative Hydrolyse der Boranverbindung.

**[0013]** Beispiele für geeignete Alkalimetall-Polymerisationskatalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsiummetall und deren Kohlenwasserstoffverbindungen sowie Komplexverbindungen mit polaren organischen Verbindungen.

**[0014]** Besonders bevorzugt werden Lithium- und Natrium-Kohlenwasserstoffverbindungen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethyllithium, n-Propyllithium, i-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, tert.-Octyllithium, n-Decyllithium, Phenyllithium, 2-Naphthyllithium, 2-Butylphenyllithium, Cyclohexyllithium, 4-Cyclopentyllithium, 1,4-Dilithiobuten-2, Natriumnaphthalin, Natriumbiphenyl, Kalium-Tetrahydrofuran-Komplex, Kalium-Diethoxyethan-Komplex, Natrium-Tetramethylethylendiamin-Komplex. Die Katalysatoren können alleine und im Gemisch eingesetzt werden.

**[0015]** Bevorzugte Katalysatormengen liegen zwischen 0,2 und 15 mMol / 100 g Polymer.

**[0016]** Die anionische Lösungspolymerisation wird in einem Kohlenwasserstoff oder in einem anderen Lösungsmittel, welches den Katalysator nicht nachteilig beeinflusst, durchgeführt, beispielsweise Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, oder 1,4-Dioxan. Als Lösungsmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Propan, Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Propen, Buten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexene, 2-Hexen, Benzol, Toluol, Xylol. Die Lösungsmittel können alleine oder als Gemisch eingesetzt werden.

**[0017]** Die Einführung der Hydroxylgruppen erfolgt bevorzugt durch die Anlagerung von Hydroxylmercaptanen der allgemeinen Formel (1) und/oder hydroxylgruppenhaltigen Mercaptocarbonsäureestern der allgemeinen Formel (2). Die Reaktion wird bevorzugt in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern durchgeführt.



worin

$\text{R}^1$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

$\text{R}^2$  für Wasserstoff, oder eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppe und

$\text{R}^3$  für eine lineare, verzweigte oder cyclische  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{36}$ -Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

$\text{OH}$  für eine Hydroxylgruppe steht, insbesondere für eine primäre,

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

$m$  eine ganze Zahl von 1 bis 2 bedeutet.

**[0018]** Bevorzugte Hydroxylmercaptane sind Mercaptoethanol, 1-Mercapto-3-propanol, 1-Mercapto-4-butanol.  $\alpha$ -Mercapto-,  $\omega$ -Hydroxy-oligoethylenoxide, wie z.B.  $\alpha$ -Mercapto-,  $\omega$ -Hydroxy-octaethylenglykol oder die entsprechenden Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether. Besonders bevorzugt werden Mercaptoethanol und  $\alpha$ -Mercapto- $\omega$ -hydroxy-oligoethylenoxide.

**[0019]** Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Mercaptocarbonsäureester sind Ester der Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure und Mercaptobuttersäure mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Octaethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, N-Methyldiethanolamin. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Ester der Mercaptoessigsäure und der 3-Mercapto-propionsäure.

**[0020]** Geeignete Radikalstarter zur Anlagerung der Hydroxylmercaptane an die Lösungskautschuke sind z.B. Azo-

initiatoren, wie Azobisisobuttersäurenitril, Azobiscyclohexannitril und Peroxide, wie Dilauroylperoxid, Benzpinakolsilyl-ether oder Photoinitiatoren in Gegenwart von UV- oder sichtbarem Licht. Besonders bevorzugt werden Diacylperoxide, insbesondere Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Di-(3,3,5-trimethylhexanoyl) peroxid, Disuccinoylperoxid und Dibenzoylperoxid.

- 5 **[0021]** Bevorzugte Mengen an Radikalstartern sind 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf Hydroxylmercaptan.  
**[0022]** Die Mooney-Viskosität ML 1+4 der Copolymere liegt zwischen 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150, gemessen bei 100°C.  
**[0023]** Der Gehalt an einpolymerisierten 1.2-Butadien-Einheiten („Vinylgehalt“) liegt zwischen 5 und 60 Gew. %, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%.
- 10 **[0024]** Der Gehalt an einpolymerisiertem Vinylaromat liegt zwischen 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.  
**[0025]** Der Gehalt an Hydroxylgruppen liegt zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2 Gew. %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.  
**[0026]** Der Gehalt an Hydroxylgruppen kann nach bekannten Methoden ermittelt werden, also z.B. durch Spektroskopie, Tritrimetrie, Elementaranalyse oder durch die Bestimmung der sogenannten Hydroxylzahl (OH-Zahl), also durch Umsatz mit Reagentien, die in Berührung mit OH-Gruppen titrierbare Säuren abspalten. Siehe hierzu DIN 53.240.
- 15 **[0027]** Die in Lösung polymerisierten hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke können alleine, im Verschnitt mit aromatischen oder aliphatischen Ölen oder im Gemisch mit anderen Kautschuken verwendet werden. Für die Herstellung von Kautschukvulkanisaten eignen sich als zusätzliche Kautschuke neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.
- 20

- 25 BR - Polybutadien  
 ABR - Butadien/Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester-Copolymere  
 CR - Polychloropren  
 IR - Polyisopren  
 SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%  
 30 IIR - Isobutylen/Isopren-Copolymerisate  
 NBR - Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%  
 HNBR - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk  
 EPDM - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate

- 35 sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen mit Hilfe der oberflächenmodifizierten Füllstoffe sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylthern oder anderen funktionellen Gruppen, modifiziert sein können, wie z.B. in der EP-A-447.066 beschrieben, Polybutadienkautschuk mit hohem 1.4-cis-Gehalt (>90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75 % sowie deren Mischungen von Interesse.
- 40

**[0028]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten 5 bis 300 Gew.-Teile eines aktiven oder inaktiven Füllstoffs, wie z.B.

- 45 - hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen,
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmesser von 10 bis 400 nm,
- 50 - natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure,
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglasskugeln,
- 55 - Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,

- Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid,
- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.
- Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.

[0029] Besonders bevorzugt werden hochdisperse Kieselsäuren und Ruße.

[0030] Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,05 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

[0031] Die Füllstoffe werden bevorzugt als Feststoffe oder als Aufschlämme in Wasser oder einem Lösungsmittel zur Lösung des/der hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung polymerisierten Kautschuke hinzugegeben. Die Kautschuklösung kann vorher hergestellt werden, bevorzugt wird aber die aus der Polymerisation stammende Lösung direkt eingesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel thermisch oder bevorzugt mit Hilfe von Dampf entfernt. Die Bedingungen dieses Stripp-Prozesses lassen sich leicht durch Vorversuche ermitteln.

[0032] Weiterhin bevorzugt werden die Füllstoffe zum festen hydroxylgruppenhaltigen Kautschuk oder einem Gemisch aus Kautschuken hinzugegeben und auf bekannte Weise, z.B. mit einem Knetter, eingemischt.

[0033] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten gegebenenfalls weiterhin Vernetzer. Als Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden, wobei Schwefel besonders bevorzugt wird. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsprodukte enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivator wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol etc. die der Gummiindustrie bekannt sind.

[0034] In den bevorzugten Kautschukmischungen mit hochaktiven gefällten Kieselsäuren ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(trialkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie in DB 2.141.159 und DB-AS 2.255.577 beschrieben, oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether der DE-OS 4.435.311 und EP-A 670.347, Mercaptoalkyltrialkoxisilane, insbesondere Mercaptopropyltriethoxysilan und Thiocyanatoalkylsilylether, wie z.B. in DE-OS 19.544.469 beschrieben.

[0035] Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.

[0036] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

[0037] Nichtlimitierende Beispiele dieser Formkörper sind O-Ringe, Profile, Dichtungen, Membranen, Reifen, Reifenaufläufen, Dämpfelemente und Schläuche.

[0038] Besonders bevorzugt werden Reifen und Reifenaufläufen.

## Beispiele

### Beispiel 1

[0039] Eine Lösung von 500 g Lösungs-SBR-Kautschuk Buna VSL 5025-0 (Bayer AG, Gehalt an gebundenem Styrol 25 Gew. %, Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien 50 Gew. %) in 4 l Cyclohexan wird bei 70° C mit 25 g 1-Mercapto-2-ethanol und 1 g Dilauroylperoxid versetzt. Anschließend rührt man 16 Stunden bei 70° C nach. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox BKF (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Trocknen bei 70° C im Vakuum erhielt man 525 g eines farblosen Kautschuks mit der Glasübergangstemperatur (DSC) -11° C, OH-Zahl 34 und OH-Gehalt 1,04 Gew. %.

### Beispiel 2

[0040] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Mengen zum Einsatz kamen:

Beispiel	Lösungs-SBR-Kautschuk Buna VSL 5025-0	Hydroxylmercaptan	Radikalstarter und Reaktionsdauer	Glas- temperatur	OH-Gehalt im Endpro- dukt
2	500 g	12,5 g 1-Mercapto-2-ethanol	0,2 g Azobiscyclohexannitril 16 Stunden / 80° C	- 16° C	0,53 Gew. %

### Vergleichsbeispiele

[0041] Als Vergleichsbeispiele wurde ein Lösungs-SBR-Kautschuk mit geringem Hydroxylgruppengehalt sowie ein Lösungs-SBR mit sekundären Hydroxylgruppen mit Hilfe des aus EP 464.478 bekannten 1-Mercapto-2-hydroxidodecan hergestellt. Hierbei wurde der gleiche Ausgangskautschuk verwendet. Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Mengen zum Einsatz kamen:

Vergleichs- beispiel	Lösungs-SBR B. VSL 5025-0	Hydroxylmercaptan	Radikalstarter und Reaktionsdauer	ML 1+4	OH-Gehalt im Endprodukt
1	500 g	1,6 g 1-Mercapto-2-ethanol	0,2 g Azobiscyclohexannitril 16 Stunden / 80° C	52	0,07 Gew. %
2 (gemäß EP 464.478)	500 g	73,5 g 1-Mercapto-2-hydroxy- dodecan	1 g Dilauroylperoxid 3 Stunden / 80° C	55	1,0 Gew. %

### Beispiel 3

[0042] Die folgenden Kautschukmischungen wurden (bis auf Schwefel und Beschleuniger) bei 140°-150° C (Auswurf-temperatur) in einem 1,5 l Knetter hergestellt. Mischdauer: 5 Minuten. Schwefel und Beschleuniger wurden bei ca. 50° - 70° C zum Schluß auf einer Walze zugemischt.

Bestandteile	Vergleichsbei- spiel 3.A	Vergleichsbei- spiel 3.B	Vergleichsbei- spiel 3.C	Beispiel 3.1	Beispiel 3.2
Buna VSL 5025-0 (Bayer AG)	70	0	0	0	0
Kautschuk gem. Bsp. 1	0	0	0	70	0
Kautschuk gem. Bsp. 2	0	0	0	0	70
Kautschuk gemäß Ver- gleichsbeispiel. 1	0	70	0	0	0
Kautschuk gemäß Ver- gleichsbeispiel. 2	0	0	70	0	0
Buna CB 25	30	30	30	30	30
Vulkasil S (Bayer AG)	70	70	70	70	70

(fortgesetzt)

<i>Bestandteile</i>	<i>Vergleichsbeispiel 3.A</i>	<i>Vergleichsbeispiel 3.B</i>	<i>Vergleichsbeispiel 3.C</i>	<i>Beispiel 3.1</i>	<i>Beispiel 3.2</i>
aromat. Mineralöl	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Silan Si 69 (Degussa)	6	6	6	6	6
Ruß N 121 (Degussa)	10	10	10	10	10
Zinkoxid RS (Bayer)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	1	1	1	1	1
Vulkanox 4020 (Bayer)	1	1	1	1	1
Schwefel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulkacit CZ	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Vulkacit D	2	2	2	2	2

[0043] Die Kautschukmischungen wurden anschließend 20 Minuten bei 170° C vulkanisiert. Die Vulkanisate hatten folgende Eigenschaften:

<i>Vulkanisat- Eigenschaft</i>	<i>Vergleichsbeispiel 3.A</i>	<i>Vergleichsbeispiel 3.B</i>	<i>Vergleichsbeispiel 3.C</i>	<i>Beispiel 3.1</i>	<i>Beispiel 3.2</i>
Zugfestigkeit (MPa) <sup>(1)</sup>	14,3	15,9	16,3	17,0	15,5
Bruchdehnung (%) <sup>(1)</sup>	350	365	380	340	330
Spannungswert bei 100 % Dehnung (MPa) <sup>(1)</sup>	3,1	3,2	3	3,4	3,4
Spannungswert bei 300 % Dehnung (%) <sup>(1)</sup>	11,9	12,2	11,9	14,6	13,6
Shore A-Härte (23° C) <sup>(2)</sup>	71	70	69	73	69
Shore A-Härte (70° C) <sup>(2)</sup>	68	65	65	71	65
Rückprallelastizität bei 23° C (%) <sup>(3)</sup>	32	30	28	25	28
Rückprallelastizität bei 70° C (%) <sup>(3)</sup>	50	50	49	51	53
Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei 23° und 70° C	18	20	21	26	25
Abrieb DIN 53.516 (ccm)	93	n.g.		87	n.g.

(1) bestimmt mittels Zugversuch nach DIN 52 504 mit Normstab 2

(2) bestimmt nach DIN 53 505

(3) bestimmt nach DIN 53 512

[0044] Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die mechanischen Eigenschaften sowie das Abriebverhalten gegenüber dem unmodifizierten Kautschuk verbessert wurden; darüberhinaus wurde eine deutlich niedrigere Rückprallelastizität bei Raumtemperatur gemessen, die erfahrungsgemäß mit einer deutlichen Verbesserung der Naßrutschfestigkeit einhergeht. Die Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei Raumtemperatur und 70° C ist bei den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen deutlich größer, sodaß auch die Relation von Naßrutschfestigkeit und Rollwiderstand im Reifen deutlich günstiger ist. Die nach dem bekannten Stand der Technik mit wenig Hydroxylgruppen modifizierten Lösungs-SBR-Kautschuke (Kautschuk gemäß Vergleichsbeispiel 1) und mit sekundären Hydroxylgruppen modifizier-

ten Lösungs-SBR-Kautschuke (Kautschuk gemäß Vergleichsbeispiel 2) liegen in der Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei Raumtemperatur und 70° C im Bereich der unmodifizierten Kautschuke sodaß die Relation von Naßrutschfestigkeit und Rollwiderstand im Reifen hier nicht signifikant verbessert wird.

[0045] Zur Bewertung des Rollwiderstands- und Naßrutschfestigkeitsverhalten ist das dynamische Dämpfungsverhalten der Kautschukvulkanisate im Temperaturbereich von ca. -10 bis + 80° C ist von besonderer Bedeutung. Es wird eine möglichst hohe Dämpfung bei -10° bis +10° C gefordert und eine möglichst geringe im Temperaturbereich von 50° bis 80° C. Die folgende Abbildung 1 zeigt die mittels Roelig-Gerät (DIN 53 513) ermittelten dynamischen Dämpfungskurven über der Temperatur. Es ist eindeutig zu erkennen, daß das erfindungsgemäße Vulkanisat sowohl im rollwiderstandsrelevanten höheren Temperaturbereich als auch im naßrutschfestigkeitsrelevanten niedrigen Temperaturbereich überlegen ist.

#### Beispiel 4

[0046] Die folgenden Kautschukmischungen wurden (bis auf Schwefel und Beschleuniger) bei 140° -150° C (Auswurftemperatur) in einem 1,5 l Knetter hergestellt. Mischdauer: 5 Minuten. Schwefel und Beschleuniger wurden bei ca. 50° - 70° C zum Schluß auf einer Walze zugemischt.

Bestandteile	Vergleichsbeispiel 4.A	Beispiel 4.1
Buna VSL 5025-0 (Bayer AG)	70	0
Kautschuk gern. Bsp. 1	0	70
Buna CB 25	30	30
Ruß Corax N 121 (Degussa AG)	50	50
aromat. Mineralöl	5	5
Ozonschutzwachs Antilux 654 (Rheinchemie)	1	1
Zinkoxid RS (Bayer)	3	3
Stearinsäure	2	2
Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG)	1	1
Antioxidant Vulkanox HS (Bayer AG)	1	1
Schwefel	1,7	1,7
Vulkacit CZ	1,4	1,4
Vulkacit D	0,3	0,3

[0047] Die Kautschukmischungen wurden anschließend 10 Minuten bei 170° C vulkanisiert. Die Vulkanisate hatten folgende Eigenschaften:

Vulkanisat- Eigenschaft	Vergleichsbeispiel 4.A	Beispiel 4.1
Zugfestigkeit (MPa) <sup>(1)</sup>	18,9	20,8
Bruchdehnung (%) <sup>(1)</sup>	358	353
Spannungswert bei 100 % Dehnung (MPa) <sup>(1)</sup>	3,1	3,2
Spannungswert bei 300 % Dehnung (%) <sup>(1)</sup>	15,0	16,9
Shore A-Härte (23° C) <sup>(2)</sup>	73	71
Shore A-Härte (70° C) <sup>(2)</sup>	66	65
Rückprallelastizität bei 23° C (%) <sup>(3)</sup>	34	27



(fortgesetzt)

Vulkanisat- Eigenschaft	Vergleichsbeispiel 4.A	Beispiel 4.1
Rückprallelastizität bei 70° C (%) <sup>(3)</sup>	50	50
Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei 23° und 70° C	16	23
Weiterreißfestigkeit (N/mm)	14,9	23

[0048] Anhand der Prüfergebnisse aus Beispiel 4 wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen günstigen Effekte im Dämpfungsverhalten nicht auf kieselsäuregefüllte Kautschukmischungen beschränkt sind sondern überraschenderweise auch in rußgefüllten Kautschukmischungen zu finden sind.

#### **Beispiel 5 Herstellung einer Kautschukmischung aus Kieselsäure und einer Lösung eines Kautschuks mit 1 Gew.-% Hydroxylgruppen**

[0049] Eine Lösung von 500 g Buna VSL 5025-0 (Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuk mit 25 Gew.-% Styrolgehalt, 50 Gew.-% 1,2-Vinylgehalt der Bayer AG) wurde mit 25 g Mercaptoethanol und 1 g Azobiscyclohexannitril versetzt und 16 Stunden auf 80°C erhitzt. Daraufhin wurden 2,5 g Vulkanox BKF (phenolisches Antioxidant der Bayer AG) 420 g Vulkasil 5 (hochaktive gefällte Kieselsäure mit BET Oberfläche 160-200 m<sup>2</sup>/g der Bayer AG) und 196,9 g Renopal 450 (aromatisches Mineralöl der Fa. Fuchs Mineralölwerke) bei 70°C eingerührt und das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert. Man erhielt eine Kieselsäure/Kautschukmischung, in dem die Kieselsäure gleichmäßig verteilt vorlag. Das Abwasser war klar und frei von Kieselsäure. Die feuchte Kieselsäure/Kautschukmischung wurde bei 70°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an getrockneter Kautschukmischung betrug 1107 g (97 % d. Th.)

#### **Vergleichsbeispiel 5.A Herstellung einer Kautschukmischung aus Kieselsäure und einer Lösung eines Kautschuks ohne Hydroxylgruppen**

[0050] 500 g Buna VSL 5025-0 (Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuk mit 25 Gew.-% Styrolgehalt, 50 Gew.-% 1,2-Vinylgehalt der Bayer AG) sowie 2,5 g Vulkanox BKF (Phenolisches Antioxidans der Bayer AG) werden in 41 Cyclohexan gelöst. Dann setzt man 500 g Vulkasil S (hochaktive gefällte Kieselsäure mit BET Oberfläche 160 bis 200 m<sup>2</sup>/g der Bayer AG) hinzu, rührt zum Homogenisieren 45 Minuten bei 70°C nach und treibt anschließend das Lösungsmittel mit 100-110°C heißem Wasserdampf ab. Man erhielt einen Rückstand aus Kautschuk, in dem wenig Kieselsäure enthalten war. Der größte Teil der Kieselsäure hat sich im Abwasser angesammelt.

#### **Vergleichsbeispiel 5.B Herstellung einer Kautschukmischung aus Kieselsäure und einer Lösung eines Kautschuks mit 0,07 Gew. % Hydroxylgruppengehalt**

[0051] Eine Lösung aus 500 g Buna VSL 5025-0 (Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuk mit 25 Gew.-% Styrolgehalt, 50 Gew.-% 1,2-Vinylgehalt der Bayer AG) wird mit 1,55 g Mercaptoethanol und 0,5 g Azobiscyclohexannitril versetzt und 16 Stunden auf 80°C erhitzt. Daraufhin wurden 2,5 g Vulkanox BKF (phenolisches Antioxidant der Bayer AG) 401,2g Vulkasil S (hochaktive gefällte Kieselsäure mit BET Oberfläche 160-200 m<sup>2</sup>/g der Bayer AG) und 188,1g Renopal 450 (aromatisches Mineralöl der Fa. Fuchs Mineralölwerke) bei 70°C eingerührt und das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert. Man erhielt einen kautschukhaltigen Rückstand, in dem wenig Kieselsäure enthalten war. Der größte Teil der Kieselsäure hatte sich im Abwasser angesammelt und wurde über ein Sieb abgetrennt. Der kautschukhaltige Rückstand wurde bei 70°C im Vakuum getrocknet und ergab 821 g (75 % d.Th.)

#### **Patentansprüche**

1. Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige in Lösung polymerisierte Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren, gekennzeichnet dadurch, daß der oder die hydroxylgruppenhaltigen in Lösung polymerisierten Kautschuke im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene Hydroxylgruppen enthalten.
2. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die hydroxylgruppenhaltigen in Lösung polymerisierten Kautschuke einen Gehalt an einpolymerisiertem Vinylaromat im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% und einen 1,2-Vinylgehalt im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% haben.
3. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als vinylaromatisches Monomer

Styrol einsetzt.

4. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diolefine 1,3-Butadien und/oder Isopren einsetzt.
5. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere Kautschuke mit einem Hydroxylgruppengehalt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der Lösung des oder der hydroxylgruppenhaltigen polymerisierten Kautschuken einen oder mehrere Füllstoffe in Mengen im Bereich von 0,5 bis 500 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel für die Aufarbeitung und/oder Verarbeitung und/oder Stabilisierung zugibt und anschließend das Lösungsmittel entfernt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lösungsmittel mit Hilfe von Dampf entfernt.
7. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere zur Herstellung von Reifenlaufflächen.

tan delta (Roehtlig)

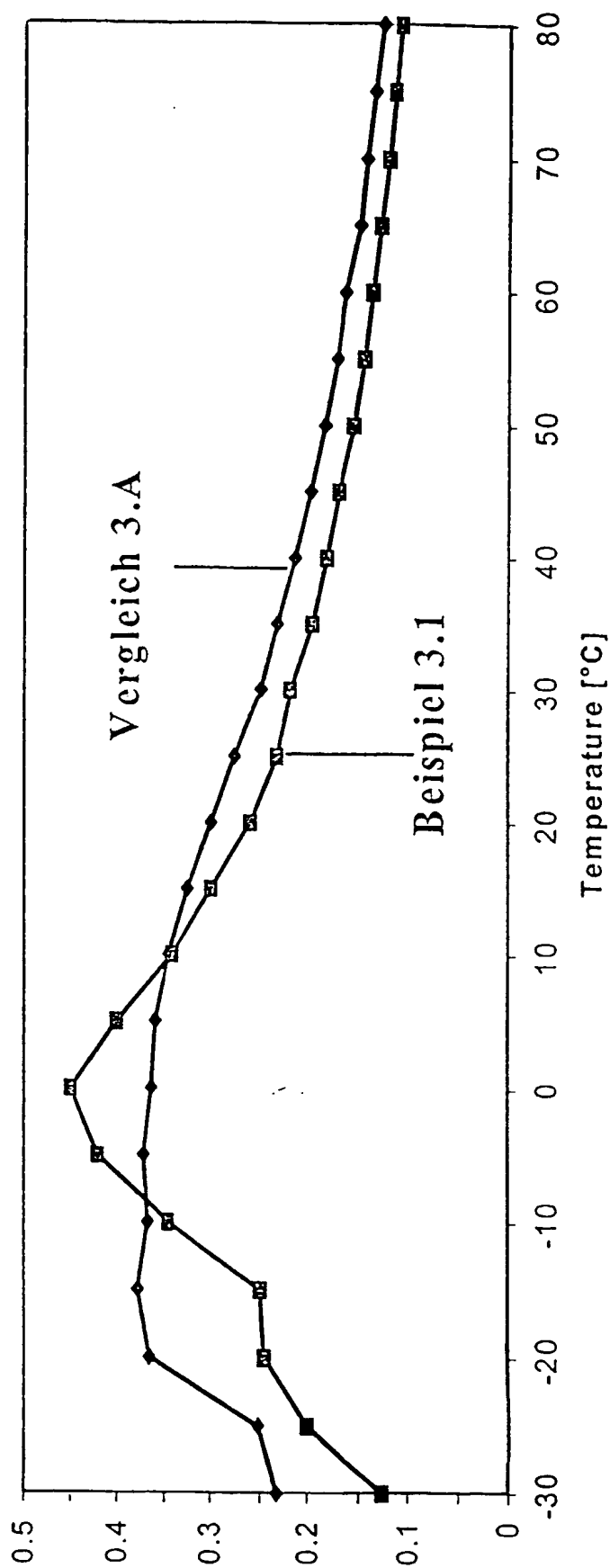


Abbildung 1: Temperaturabhängiges dynamisches Dämpfungsverhalten der Vulkanisate 3.A (Vergleich) und 3.1 (erfindungsgemäßes Beispiel)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 3570

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	EP 0 806 452 A (NIPPON ZEON CO) 12. November 1997 (1997-11-12) * Seite 8, Zeile 54 - Zeile 56; Ansprüche 1,3,8,10,11 *	1-7	C08L19/00 C08C19/20 C08F236/10 C08J3/21
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199109 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1991-061412 XP002120204 & JP 03 009910 A (TOYO RUBBER IND CO LTD), 17. Januar 1991 (1991-01-17) * Zusammenfassung *	1-4	
A	--- DE 14 70 920 A (PHILLIPS PETROLEUM) 27. März 1969 (1969-03-27) * Seite 9, Zeile 7; Ansprüche * * Seite 6, Zeile 18 *	5,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08L C08C C08F C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>25. Oktober 1999</b>	Prüfer <b>Van Humbeeck, F</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 11 3570

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0806452	A	12-11-1997	WO	9623027 A	01-08-1996
JP 3009910	A	17-01-1991	KEINE		
DE 1470920	A	27-03-1969	FR	1318385 A	15-05-1963
			GB	933749 A	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

